



IRW

**PATENT APPLICATION**

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re application of

Docket No: Q80777

Akira HATAKEYAMA, et al.

Appln. No.: 10/825,657

Group Art Unit: Not yet assigned

Confirmation No.: Not yet assigned

Examiner: Not yet assigned

Filed: April 16, 2004

For: METHOD FOR FORMING LIQUID CRYSTAL DISPLAY COMPRISING  
MANUFACTURING LIGHT-SHIELDING FILM BY APPLYING COATING LIQUID  
CONTAINING FINE METAL PARTICLES ONTO SUBSTRATE AND DRYING THE  
SAME

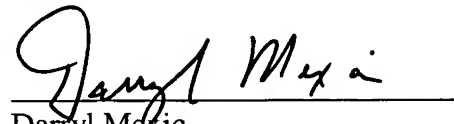
**SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Submitted herewith is a certified copy of the priority document on which a claim to  
priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to  
acknowledge receipt of said priority document.

Respectfully submitted,

  
Darryl Mexic  
Registration No. 23,063

SUGHRUE MION, PLLC  
Telephone: (202) 293-7060  
Facsimile: (202) 293-7860

WASHINGTON OFFICE

**23373**

CUSTOMER NUMBER

Enclosures: Japan 2003-113612

Date: May 28, 2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年    4 月 1 8 日  
Date of Application:

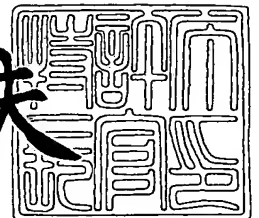
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 1 1 3 6 1 2  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 3 - 1 1 3 6 1 2 ]

出      願      人                      富士写真フイルム株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 4 年    2 月 2 3 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-05006

【提出日】 平成15年 4月18日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G02B 5/20

【発明者】

    【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

    【氏名】 畠山 晶

【発明者】

    【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

    【氏名】 後藤 英範

【発明者】

    【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

    【氏名】 伊藤 英明

【特許出願人】

    【識別番号】 000005201

    【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100079049

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 中島 淳

    【電話番号】 03-3357-5171

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ブラックマトリックスの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 金属微粒子を含有する塗布液を基板に塗布し、乾燥する工程を含むブラックマトリックスの製造方法。

【請求項 2】 塗布液中の金属微粒子が分散剤により分散されていることを特徴とする請求項 1 記載のブラックマトリックスの製造方法。

【請求項 3】 金属微粒子が銀微粒子であることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載のブラックマトリックスの製造方法。

【請求項 4】 金属微粒子を含有する塗布液を基板に塗布する方法が、スピコート法、カーテンコート法又はエクストルージョン法である請求項 1、2 又は 3 の記載のブラックマトリックスの製造方法。

【請求項 5】 金属微粒子を含有する塗布液を基板に塗布した後、更にこの上に保護層を設け露光することを特徴とする請求項 1 ～ 4 の何れか 1 項記載のブラックマトリックスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、液晶表示装置等に用いるカラーフィルターに用いるブラックマトリックスの製造方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

ブラックマトリックスは、光漏れを防止するためにカラーフィルターの赤、青、緑の画素の周囲に形成される黒色の縁部である。

カラー液晶ディスプレイ等に用いられるカラーフィルターは、透明基板上に着色画素層（R、G、B）が形成され、そして、R、G、B（赤、緑、青）の各着色画素の間隙には、表示コントラスト向上等の目的で、ブラックマトリックスが形成されている。特に薄膜トランジスター（TFT）を用いたアクティブマトリックス駆動方式の液晶表示素子においては、薄膜トランジスターの光による電流

リークに伴う画質の低下を防ぐためにも、ブラックマトリックスには高い遮光性（光学濃度）が要求される。

#### 【0003】

高い遮光性を有するブラックマトリックスを作成するには、金属を用いることが考えられ、金属微粒子を用いてブラックマトリックスを作成する技術としては、メッキ技術を用いて層中にニッケル微粒子を生成させる技術がすでに開示されている（特許文献1参照）。

しかし、この方法は、金属イオンを含むメッキ液をから、微粒子を析出させるという煩雑な操作が必要であり、メッキの廃液処理も煩雑で環境負荷も大きいという欠点があった。

#### 【0004】

一方、メッキ技術を用いずにブラックマトリックスを作成する方法が知られている。例えば、金属微粒子の代わりにカーボンブラックを用いてブラックマトリックスを形成する技術がそれである（特許文献2参照）。

しかし、カーボンブラックは、金属微粒子に比べ単位塗布量あたりの光学濃度が低いため、高い遮光性、光学濃度を確保すると必然的に膜厚が大きくなり、ブラックマトリックス形成後に、赤、青、緑の画素を形成する場合、均一な画素が形成しにくいという欠点があった。

#### 【0005】

更に、メッキ技術を用いてブラックマトリックスを形成する技術としては、クロム等の金属膜を遮光層とする場合には、金属薄膜を蒸着法やスパッタリング法により作製し、該金属薄膜の上にフォトレジストを塗布し、次いでブラックマトリックス用パターンをもつフォトマスクを用いてフォトレジスト層を露光現像し、その後露出した金属薄膜をエッチングし、最後に金属薄膜上のレジスト層を剥離することにより形成する方法が挙げられる（例えば、非特許文献1を参照）。

この方法は、金属薄膜を用いるため、膜厚が小さくても高い遮光効果が得られる反面、蒸着法やスパッタリング法という真空成膜工程やエッチング工程が必要となり、コストが高くなるとともに環境に対する負荷も無視できないという問題がある。また、金属膜であるため反射率が高く、強い外光の下では表示コントラ

ストが低いという問題もある。これに対しては低反射クロム膜（金属クロムと酸化クロムの2層からなるもの等）を用いるという手段があるが、更にコストアップとなることは否めない。

#### 【0006】

##### 【非特許文献1】

共立出版（株）発行「カラーTFT液晶ディスプレイ」第218～220頁（1997年4月10日）

##### 【特許文献1】

特開平5-303090号公報

##### 【特許文献2】

特開昭62-9301号公報

#### 【0007】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は前記のごとき問題点に鑑みてなされたものであり、その目的は、薄膜で遮光性能が高く、かつ低コストでブラックマトリックスを作製することができる方法を提供することにある。

#### 【0008】

##### 【課題を解決するための手段】

斯かる実状に鑑み、本発明者は鋭意研究を行った結果、金属微粒子を含有する塗布液を基板に塗布し、乾燥する工程を含む製法が、上記課題を解決することを見出し、本発明を完成した。

即ち、本発明は次のものを提供するものである。

#### 【0009】

<1>金属微粒子を含有する塗布液を基板に塗布し、乾燥する工程を含むブラックマトリックスの製造方法。

<2>塗布液中の金属微粒子が分散剤により分散されていることを特徴とする<1>記載のブラックマトリックスの製造方法。

<3>金属微粒子が銀微粒子であることを特徴とする<1>又は<2>に記載のブラックマトリックスの製造方法。

<4>金属微粒子を含有する塗布液を基板に塗布する方法が、スピンコート法、カーテンコート法又はエクストルージョン法である<1>、<2>又は<3>の記載のブラックマトリックスの製造方法。

<5>金属微粒子を含有する塗布液を基板に塗布した後、更にこの上に保護層を設け露光することを特徴とする<1>～<4>の何れか1項記載のブラックマトリックスの製造方法。

#### 【0010】

##### 【発明の実施の形態】

金属微粒子を含有する塗布液

本発明方法に用いる金属微粒子を含有する塗布液は、金属微粒子を含有し、さらに分散剤、溶媒等を含有してもよい。

#### 【0011】

##### [金属微粒子]

本発明で用いる金属微粒子の金属としては、特に制限は無いが、ニッケル、銀、金、白金、銅又はこれらの合金が好ましいものとして挙げられる。この内、化学的安定性、コストの面から銀が好ましい。

本発明で用いる金属微粒子は、均一な組成でも、不均一な組成でもよい。不均一な組成の例としては、表面に内部と異なる組成のコーティング層を設けたものを挙げることができる。また、本発明で用いる金属微粒子の形状は特に制限はなく、球形、不定形、板状、立方体、正八面体、柱状等の種々の形状のものを使用することができる。

#### 【0012】

本発明で用いる金属微粒子の平均粒径は、1～3000nmが好ましく、特に、10～250nmが好ましい。平均粒径が1nm未満であると、吸収波長が短くなり、3000nmを超えるものは、色味が出たり、光学濃度が低くなることがあり、好ましくない。

金属微粒子の使用量は、塗布液中、3～50重量%が好ましく、特に10～30重量%が好ましい。

#### 【0013】



本発明で用いる金属微粒子の製造法は特に制限はなく、公知の製造法、例えば、蒸発凝集法、気相還元法等の気相法、液相還元法のような液相等を採用することができる。詳細には、「超微粒子の技術と応用における最新動向ⅠⅠ、住ベテクノリサーチ（株）発行、2002年」に記載されている。

また、例えば、銀微粒子（コロイド銀）の場合は、従来から知られている方法、例えば米国特許第2,688,601号明細書に開示されているゼラチン水溶液中で可溶性銀塩をヒドロキノンによって還元する方法、ドイツ特許第1,096,193号明細書に記載されている難溶性銀塩をヒドラジンによって還元する方法、米国特許第2,921,914号明細書に記載されているタンニン酸により銀に還元する方法のごとく銀イオンを溶液中で化学的に還元する方法や、特開平5-134358号公報に記載されている無電解メッキによって銀粒子を形成する方法、バルク金属をヘリウムなどの不活性ガス中で蒸発させ、溶媒でコールドトラップするガス中蒸発法等の方法を用いることも可能である。

#### 【0014】

##### [分散剤]

本発明において、金属微粒子は、塗布液内での凝集を防止するため、分散剤を用いて分散されていることが好ましい。本発明で用いることができる分散剤としては、界面活性剤とポリマーが挙げられる。

界面活性剤としては、アニオン性、カチオン性、ノニオン性、両性界面活性剤のいずれも使用できるが、アニオン性、ノニオン性の界面活性剤が特に好ましい。本発明に用いる界面活性剤のHLB値は、塗布液の溶媒が水系か油系かにより一概に言えないが、溶媒が水系の場合は8～18程度のものが、油系の場合は3～6程度のものが好ましい。なお、HLB値については、例えば「界面活性剤ハンドブック（吉田時行ら編、工学図書（株）発行、昭和62年）」に記載されている。

#### 【0015】

界面活性剤の具体例としては、プロピレングリコールモノステアリン酸エステル、プロピレングリコールモノラウリン酸エステル、ジエチレングリコールモノステアリン酸エステル、ソルビタンモノラウリル酸エステル、ポリオキシエチレ

ンソルビタンモノラウリル酸エステル等が挙げられるほか、上記「界面活性剤ハンドブック」に記載されているものも挙げられる。

界面活性剤の使用量は、金属微粒子に対して0.01～30重量%が好ましく、特に0.1～20重量%が好ましい。

#### 【0016】

本発明で用いるポリマーとしては、保護コロイド性のあるものが好ましく、例えば、ゼラチン、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリアルキルアミン、ポリアクリル酸の部分アルキルエステル等が挙げられる他、「顔料の事典（伊藤征司郎編、（株）朝倉書院発行 2000年）」に記載されているものが挙げられる。

ポリマーの使用量は、金属微粒子に対して0.01～30重量%が好ましく、特に0.1～20重量%が好ましい。

#### 【0017】

##### 〔溶媒〕

溶媒としては、公知の有機溶媒を用いることができる。特に好ましい有機溶媒としては、メチルアルコール、イソプロピルアルコール、MEK、酢酸エチル、トルエン等が挙げられる。また、水も溶媒として好ましい。これらの溶媒は必要に応じて混合して用いてもよい。

#### 【0018】

##### 〔基板〕

基板は液晶表示装置等に用いられるガラス基板が好ましい。ガラス基板としては、ソーダガラス、低アルカリガラス、無アルカリガラス等の公知のガラスを用いたガラス基板を用いることができる。基板の厚さは0.5～3mmが好ましく、0.6～2mm程度がより好ましい。ガラス基板については、例えば「液晶ディスプレイ工学入門（鈴木ハナニ著、日刊工業新聞社発行（1998年）」に記載されているものを使用することができる。

#### 【0019】

##### 〔塗布液のその他の成分〕

本発明において、金属微粒子を含有する塗布液には、バインダーとして上記以

外のポリマー、モノマー、重合開始剤、重合禁止剤、界面活性剤、増粘等を必要に応じて使用することができる。

本発明における金属微粒子を含有する塗布液は感光性を持たせることもできる。感光性を付与するためには、感光性樹脂組成物が添加される。感光性樹脂組成物としては特開平 1 0 - 1 6 0 9 2 6 号公報の段落 0016 ないし段落 0022 及び 0029 に記載のものをを用いる。

また、前記銀コロイドのように金属微粒子を水分散物として用いる場合には、前記感光性樹脂組成物としては水系のものが必要である。このような感光性樹脂組成物としては特開平 8 - 2 7 1 7 2 7 号公報の段落 0015 ないし 0023 に記載のもの他、市販のものとしては例えば、東洋合成工業（株）製の「S P P - M 2 0」等が挙げられる。

#### 【 0 0 2 0 】

##### ブラックマトリックス製造方法

本発明方法は、金属微粒子を含有する塗布液を基板に塗布し、乾燥する工程を含む。

ブラックマトリックスのパターン形成方法は、特に制限はない。以下にパターン形成方法の例を挙げる。

- ①金属微粒子を含有する感光性塗布液を基板に塗布して遮光層（金属微粒子含有層）を形成した後、露光現像によりパターン以外の遮光層を除去することによりパターン形成を行なう方法。
- ②金属微粒子を含有する非感光性塗布液を基板に塗布して遮光層を形成した後、この上に感光性レジスト液を塗布してレジスト層を形成する。次いで、露光、現像によりレジスト層にパターンを形成した後、このパターンに応じて下の遮光層の非パターン部を溶解し、該遮光層にパターンを形成する。最後にレジスト層を除去してブラックマトリックスを形成する方法。
- ③予め、基板上のパターン以外の部分に塗布層を形成しておく。この上に金属微粒子含有する非感光性塗布液を塗布して、遮光層を形成する。次いで始めに形成した塗布層を上の遮光層とともに除去する方法。

#### 【 0 0 2 1 】

本発明において、基板への塗布方法は、特に限定されず、例えば、特開平5-224011号公報記載のスピンコート法、カーテンコート法、エクストルージョン法等を用いることができる。

スピンコート法は回転する基板の上に塗布液を落下させて、遠心力で液を広げて塗布する方法である。

カーテンコート法は、別名フローコート法とも呼ばれる、スロットオリフィス塗布方式の一種である。この方式はスリットから塗布液をカーテン状に落下させて、これを基板に塗布する方法である。スリット又は基板が水平方向に移動して、塗布液が均一な薄層になって基板の上に広がる仕組みになっている。

エクストルージョン法は、押出コート法とも言われる方式でスリットから押し出された塗布液が直接、移動する基板の上に広げられる塗布方式である。

以上の塗布方式の詳細については、例えば「コーティング技術（原崎勇次監修、（株）総合技術センター発行、昭和58年）」に記載されている。

#### 【0022】

露光に使用される光源は、遮光性の感光性樹脂層の感光性に応じて選択される。例えば、超高圧水銀灯、キセノン灯、カーボンアーク灯、アルゴンレーザー等の公知の光源を使用することができる。特開平6-59119号公報に記載のように、400nm以上の波長の光透過率が2%以下である光学フィルター等を併用しても良い。

#### 【0023】

現像液としては、アルカリ性物質の希薄水溶液を使用するが、さらに、水と混和性の有機溶剤を少量添加したものを用いても良い。適当なアルカリ性物質としては、アルカリ金属水酸化物類（例、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム）、アルカリ金属炭酸塩類（例、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム）、アルカリ金属重炭酸塩類（例、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム）、アルカリ金属ケイ酸塩類（例、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム）、アルカリ金属メタケイ酸塩類（例、メタケイ酸ナトリウム、メタケイ酸カリウム）、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、モノエタノールアミン、モルホリン、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類（例えばテトラメチルアンモニウムヒドロキシド）また

は磷酸三ナトリウムを挙げることができる。アルカリ性物質の濃度は、0.01重量%～30重量%であり、pHは8～14が好ましい。本発明の遮光性の感光性樹脂層の酸化等の性質に応じて例えば、現像液のpH等を変化させて、本発明の膜状脱離による現像を行な得るように調整することができる。

#### 【0024】

上記水と混和性のある適当な有機溶剤としては、メタノール、エタノール、2-プロパノール、1-プロパノール、ブタノール、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ベンジルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、ε-カプロラクトン、γ-ブチロラクトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホルアミド、乳酸エチル、乳酸メチル、ε-カプロラクタム、N-メチルピロリドンを挙げることができる。水と混和性の有機溶剤の濃度は、0.1～30重量%が一般的である。

#### 【0025】

現像液には、さらに公知の界面活性剤を添加することができる。界面活性剤の濃度は0.01～10重量%が好ましい。

#### 【0026】

現像液は、浴液としても、あるいは噴霧液としても用いることができる。遮光性の感光性樹脂組成物層の未硬化部分を固形状（好ましくは膜状）で除去するには、現像液中で回転ブラシで擦るか湿潤スポンジで擦るなどの方法、あるいは現像液を噴霧した際の噴霧圧を利用する方法が好ましい。現像液の温度は、通常室温付近から40℃の範囲が好ましい。現像処理の後に水洗工程を入れることも可能である。

#### 【0027】

##### 乾燥工程

現像工程の後、加熱乾燥処理が行なわれる。即ち、露光により光硬化した樹脂層（以下、光硬化層と称する）を有する支持体を、電気炉、乾燥器等の中で加熱するか、または光硬化層に赤外線ランプを照射して加熱する。加熱の温度及び時

間は、使用した重合性組成物の組成や形成された層の厚みに依存するが、一般に、十分な耐溶剤性、耐アルカリ性を獲得するのに、約120℃から約250℃の範囲で約10分から約300分間加熱することが好ましい。

#### 【0028】

本発明方法を用いて遮光層を形成した場合、遮光層の膜厚1 $\mu$ mあたりの光学濃度が1以上となることが好ましく、また、カラーフィルター作製の際、加熱工程時、金属微粒子が融着するのを防止することを考慮すると、前記着色組成物における金属微粒子の含有量は、形成される遮光層に含まれる金属微粒子の含有量が10～90質量%、好ましくは10～80質量%程度になるように調節することが好ましい。

本発明方法により得られるブラックマトリックスは、金属微粒子を含有する塗布液を用いて作製される遮光層を有する。前記遮光層の膜厚は0.3～2.0 $\mu$ m程度が好ましい。本発明により得られるブラックマトリックスにおける遮光層は金属微粒子を分散させたものであるため、前記のごとき薄膜でも十分な光学濃度を有する。

#### 【0029】

本発明においては、遮光層の形成後、露光前に遮光層の上に保護層を設ける工程を入れてもよい。保護層は、露光時に酸素を遮断して、感度を高めるために設ける。このため、酸素遮断性の樹脂、例えばポリビニルアルコールを主体とした層であることが好ましい。なお、この層は、ブラックマトリックス形成後は不要であるので、現像により除去する。

#### 【0030】

##### 【実施例】

以下、本発明を実施例に基づいて更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 【0031】

##### 実施例1

##### 〔銀微粒子の作成〕

##### （銀分散スラリーの製造）

ゼラチン 1 1 2 g に、蒸留水 3, 4 8 8 g を添加し、そして得られた混合物を約 4 7℃まで加熱してゼラチンを溶解した。これに、酢酸カルシウム 4. 0 g 及びホウ化水素カリウム 2. 0 g を添加した。その直後に、蒸留水 1. 0 L に溶解した硝酸銀 6. 0 g を、急速に攪拌しながら添加した。蒸留水を添加して、最終重量を 5. 0 kg に調整した。次いで生成物をゲル化温度近くまで冷却し、そして小さな穴を通過させて冷却した水の中へ入れ、それにより非常に微細なヌードルを形成した。これらのヌードルを、現場で青色銀を生成するための増幅触媒として供給した。便宜上及びヌードルが溶融塊を形成するのを防ぐために、水を用いてヌードルを希釈して水 1 対ヌードル 3 にした。

ホウ化水素還元銀核 6 5 0 g に、蒸留水 8 1 g に溶解したモノスルホン酸ヒドロキノンカリウム 6. 5 g 及び K C l 0. 2 9 g を添加した。ヌードルスラリーを約 6℃まで冷却した。別々の容器に、以下の 2 種の溶液 A 及び B を製造した。

#### 【 0 0 3 2 】

A 1 9. 5 g 亜硫酸ナトリウム（無水）

0. 9 8 g 重亜硫酸ナトリウム（無水）

1 2 2. 0 g 蒸留水

B 9. 7 5 g 硝酸銀 1 2 2. 0 g 蒸留水溶液

#### 【 0 0 3 3 】

A 及び B を混合して、攪拌を続けると消失する白色沈殿を形成させた。次いで直ちに、この混合物を短時間で（5 分間以内）急速に攪拌しながらヌードルスラリーに添加した。温度を 1 0℃に維持し、そしてすべての可溶性銀塩が核の上に還元されるまで、約 8 0 分間増幅を進行させた。得られた青色スラリー粒子を、ナイロンメッシュバック中でスラリーを介して水道水を通過させ、そして約 3 0 分間洗浄水がバックを通過するようにして洗浄したので、すべての塩を洗い流せた。ゲルスラリーに分散させた洗浄した青色銀を、溶融した場合に 1. 5 重量%の濃度の銀を有する青色銀分散体を得るように、生成物の重量が 4 1 2 g になるまで水気を切った。

#### 【 0 0 3 4 】

## (銀微粒子の作成)

上記の如くして得られた銀分散スラリー 4000 g に、分散剤（ラピゾール B-90、日本油脂（株）製）6 g とパパイン 5 重量% 水溶液 2000 g を添加し、37℃で24時間保存した。この液を 2000 rpm で5分間遠心分離し、銀微粒子を沈降させた。上澄みを棄てた後、蒸留水で洗浄して酵素で分解されたゼラチン分解物を除去した。次いで銀微粒子沈降物をメチルアルコールで洗浄してから乾燥させた。約 60 g の銀微粒子の凝集物が得られた。この凝集物 53 g と分散剤（ソルスパース 20000、アビシア（株）製）5 g、メチルエチルケトン 22 g を混合した。これに 2 mm ガラスビーズ 100 g を混合してペイントシェーカーで3時間分散して銀微粒子分散液 A-1 を得た。

## 【0035】

## (遮光層塗布液の作成)

銀微粒子分散液 A-1 に下記のものを添加、混合して遮光層塗布液とした。

銀微粒子分散液 A-1	40.0 g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	40.0 g
メチルエチルケトン	37.6 g
界面活性剤（F176PF、20%）	0.1 g
ヒドロキノンモノメチルエーテル	0.001 g
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	2.1 g
ビス [4- [N- [4- (4,6-ビストリクロロメチル- s-トリアジン-2-イル) フェニル] カルバモイル] フェニル] セバケート	0.1 g

## 【0036】

## (保護層塗布液の作成)

ポリビニルアルコール（クラレ（株）製、PVA205）	3.0 g
ポリビニルピロリドン（GAFコーポレーション（株）製 PVP-K30）	1.3 g
蒸留水	50.7 g
メチルアルコール	45.0 g

上記成分を混合し、保護層塗布液を得た。



## 【0037】

(塗布液の塗布)

ガラス基板上に、スピナーを用いて上記遮光層塗布液を塗布して、100℃で5分間乾燥した。次いで、この上にスピナーを用いて、上記保護層塗布液を乾燥膜厚が1.5  $\mu\text{m}$ になるように塗布して100℃5分間乾燥した。

## 【0038】

(露光、現像)

超高圧水銀灯を用いて、塗布面側から70  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ の露光を行った。次いで、現像処理液TCD(富士写真フィルム(株)製 アルカリ現像液)で現像処理(33℃、20秒)してブラックマトリックスを得た。

## 【0039】

得られたブラックマトリックスを以下の様に測定評価した。

(膜厚測定)

膜厚は次の方法で測定した。遮光層を塗布した試料に超高圧水銀灯を用いて塗布面側から70  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ の露光を行い、この試料の膜厚を触針式表面粗さ計P-1(TENKOP社製)を用いて測定した。

この試料の膜厚は、0.4  $\mu\text{m}$ であった。

## 【0040】

(光学濃度の測定)

膜の光学濃度は以下の方法で測定した。ガラス基板の上に塗設された遮光層に超高圧水銀灯を用いて塗布面側から70  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ の露光を行う。次いでこの光学濃度をマクベス濃度計(マクベス社製TD-904)を用いて測定する(OD)。別途ガラス基板の光学濃度を同様の方法で測定する(OD<sub>0</sub>)。ODからOD<sub>0</sub>を差し引いた値を膜の光学濃度とする。

この試料の光学濃度は3.6であった。

## 【0041】

## 実施例2

光遮断層の上に保護層を設けない以外は実施例1と同様にして、実施例2のブラックマトリックスを作成した。

この試料の光遮断層の膜厚と光学濃度は、それぞれ  $0.4 \mu\text{m}$  と  $3.6$  であった。また、この試料は、超高圧水銀灯を用いた  $70 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  の露光ではブラックマトリックスが形成できなかったが、 $500 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  の露光で良好なブラックマトリックスが得られた。

#### 【0 0 4 2】

##### 実施例 3

銀微粒子の分散工程でソルスパース 2 0 0 0 0（分散剤）を使用しない以外は、銀微粒子分散液 A-1 と同様にして銀微粒子分散液 A-2 を作成した。銀微粒子分散液 A-1 の代わりに銀微粒子分散液 A-2 を用いる以外は実施例 2 と同様にして実施例 3 のブラックマトリックスを得た。

この試料の光遮断層の膜厚と光学濃度は、それぞれ  $0.4 \mu\text{m}$  と  $3.3$  であった。また、この試料も、超高圧水銀灯を用いた  $70 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  の露光ではブラックマトリックスが形成できなかったが、 $500 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  の露光で良好なブラックマトリックスが得られた。

#### 【0 0 4 3】

##### 実施例 4

スリットコーターの代わりに下記のカーテンコーターを用いる以外は実施例 1 と同様にして実施例 4 のブラックマトリックスを得た。

この試料の光遮断層の膜厚と光学濃度は、それぞれ  $0.4 \mu\text{m}$  と  $3.7$  であった。また、超高圧水銀灯を用いた  $70 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  の露光で良好なブラックマトリックスが得られた。

スリット形状：長さ  $18 \text{ cm}$ 、隙間幅  $0.2 \text{ mm}$

スリット部／基板距離： $2 \text{ cm}$

基板移動速度： $30 \text{ cm} / \text{分}$

#### 【0 0 4 4】

##### 実施例 5

スピンコーターの代わりに特開平 1 0 - 2 8 6 5 0 7 号公報記載のコーターと類似のエクストルージョンコーターを用いる以外は実施例 1 と同様にして実施例 5 のブラックマトリックスを得た。

この試料の光遮断層の膜厚と光学濃度は、それぞれ  $0.4 \mu\text{m}$  と  $3.7$  であった。また、超高压水銀灯を用いた  $70 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  の露光で良好なブラックマトリックスが得られた。

#### 【0 0 4 5】

##### 比較例 1

銀微粒子分散液 A-1 の代わりに下記カーボンブラック分散液 B-1 を用いる以外は実施例 1 と同様にして比較例 1 のブラックマトリックスを製造した。

(カーボンブラック分散液 B-1)

カーボンブラック (リーガル (株) 製、リーガル 400)  $2.5 \text{ g}$  と分散剤 (ソルスパス 20000、アビシア (株) 製)  $5 \text{ g}$ 、メチルエチルケトン  $16.4 \text{ g}$  を混合した。これに  $2 \text{ mm}$  ガラスビーズ  $100 \text{ g}$  を混合してペイントシェーカーで 3 時間分散してカーボンブラック分散液 B-1 を得た。

この試料の光遮断層の膜厚は  $0.4 \mu\text{m}$  であったが、光学濃度は  $0.7$  であり、ブラックマトリックスとしては不十分であった。

#### 【0 0 4 6】

##### 【発明の効果】

本発明により、工程が煩雑で環境負担の大きいメッキ技術やコストが大きい真空技術を用いずに、光学濃度が高く膜厚の小さいブラックマトリックスを製造することができる。

また、保護層を設ける工程を増やすことにより、より少ない露光量でブラックマトリックスを製造することが可能となる。

更に、金属微粒子分散の際、分散剤を用いることにより、該金属微粒子の分散が良好で光学濃度が高いブラックマトリックスを得ることが可能となった。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 簡便かつ低コストで光学濃度が高いブラックマトリックスを作製することができる方法を提供すること。

【解決手段】 金属微粒子を含有する塗布液を基板に塗布し、乾燥する工程を含むブラックマトリックスの製造方法。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 1 1 3 6 1 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 2 0 1 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社